



18 APR 2005

USÉ OF ALDEHYDES AS ODOROUS MATERIALS

Patent number:

WO9951713

Publication date:

1999-10-14

Inventor:

MARKERT THOMAS [DE]; PORRMANN VOLKER [DE];

TEN PIERIK THEO [NL]

Applicant:

COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE];; MARKERT

THOMAS [DE];; PORRMANN VOLKER [DE];; TEN

PIERIK THEO [NL]

Classification:

 $\hbox{- international:}\\$

C11B9/00

- european:

C07C45/50; C11B9/00D6

Application number: WO1999EP02018 19990325 Priority number(s): DE19981014913 19980403

Also published as:

EP1076682 (A1) US6555517 (B1) DE19814913 (A1)

DE 19014913 (A1)

Cited documents:



US4306085 US4317936 XP002107027

Abstract of WO9951713

The invention relates to the use of aldehydes as odorous materials, which can be produced through partial or total hydroformylation of cyclo-octadienes, from which cyclo-octanaldehyde is excluded. The inventive compounds exhibit interesting scents, among which potato scent is dominant. They are also characterised by a good persistence of said scent and a good diffusion capability. In addition, they exhibit a scent enhancer capability.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONAL JMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEI INTERNATIONAL SAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C11B 9/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/51713

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02018

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. März 1999 (25.03.99)

22) Internationales Anmeidedatum: 25. Marz 1999 (25.05.99

(30) Prioritätsdaten:

198 14 913.1

3. April 1998 (03.04.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Postfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARKERT, Thomas [DE/DE]; Lottenstrasse 55, D-40789 Monheim (DE). PORRMANN, Volker [DE/DE]; Richrather Strasse 98, D-40723 Hilden (DE). TEN PIERIK, Theo [NL/NL]; Kapitein-Best-Weg 7, NL-5916 LE Venlo (NL).

(81) Bestimmungsstaaten: IL, JP, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: USE OF ALDEHYDES AS ODOROUS MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ALDEHYDEN ALS RIECHSTOFFE

(57) Abstract

The invention relates to the use of aldehydes as odorous materials, which can be produced through partial or total hydroformylation of cyclo-octadienes, from which cyclo-octanaldehyde is excluded. The inventive compounds exhibit interesting scents, among which potato scent is dominant. They are also characterised by a good persistence of said scent and a good diffusion capability. In addition, they exhibit a scent enhancer capability.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe. Die Verbindungen weisen interessante Duftnoten auf, wobei insbesondere die Kartoffel-Note dominiert. Darüber hinaus zeichnen sich diese Verbindungen durch gute Haftfestigkeit und Strahlkraft aus. Sie wirken darüber hinaus als Duft-Booster.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВЈ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL.	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Verwendung von Aldehyden als Riechstoffe"

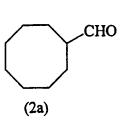
Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.

Stand der Technik

Die Hydroformylierung cyclischer Diene ist literaturbekannt. So beschreibt beispielsweise A. Spencer in Journal of Organometallic Chemistry 1997, 124, Seiten 85 – 91 die Hydroformylierung von unter anderem 1,3- und 1,5- Cyclooctadien in Gegenwart spezieller Rhodiumkatalysatoren. Aus JP 58/21638 ist ein Herstellungsverfahren für Dialdehyde bekannt, bei dem nicht-konjugierte Diolefine in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel in Gegenwart eines Rhodium-Katalysators mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd umgesetzt werden.

Über die geruchlichen Eigenschaften von Aldehyden bzw. Dialdehyden, die durch Hydroformylierung von Cyclooctadienen zugänglich sind, ist mit Ausnahme von Cyclooctanaldehyd im Stand der Technik nichts offenbart. Lediglich Cyclooctanaldehyd (2a), der gemäß US 3 985 769 als Rohstoff für die Herstellung davon abgeleiteter Acetale mit Dufteigenschaften beschrieben wird, ist hinsichtlich seiner geruchlichen Eigenschaften, die als "intensiv grün" beschrieben werden, bekannt.

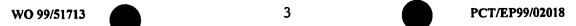


Viele natürliche Riechstoffe stehen gemessen am Bedarf in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Es ist daher klar, daß die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat, um die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe zu ergänzen und die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen sowie den ständig steigenden Bedarf ans geruchsverbessernden für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Darüberhinaus besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibender Qualität herstellen lassen und erwünschte olfaktorische Eigenschafen haben, das heißt angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sind, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Es besteht daher Bedarf an Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft haben.

Beschreibung der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Aldehyde, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, über bemerkenswerte Geruchseigenschaften verfügen. Über ihre spezielle Geruchscharakteristik hinaus, die durch eine große Bandbreite mit komplexen Schattierungen gekennzeichnet ist, zeichnen sich die

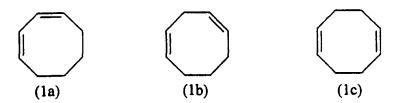


Verbindungen durch gute Haftsestigkeit und Strahlkraft aus. Darüber hinaus eignen sie sich in ausgezeichneter Weise als Dust-Booster. Unter einem Dust-Booster ist dabei eine Substanz zu verstehen, die in der Lage ist, die geruchlichen Eindrücke der Komponenten eines Mehrstoff-Systems, d.h. einer Mischung zweier oder mehrerer Riechstoffe, nachhaltig zu intensivieren.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Dust-Booster. Hinsichtlich dieser Verwendung ist 4-Cyclooctenaldehyd besonders bevorzugt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Aldehyde geschieht vorteilhaft durch Hydroformylierung von Cyclooctadienen. Dabei kommen alle Cyclooctadiene in Frage, deren olefinische Doppelbindungen nicht unmittelbar benachbart sind. Als Ausgangsstoffe eignen sich demnach 1,3-Cyclooctadien (1a), 1.4-Cyclooctadien (1b) und 1,5-Cyclooctadien (1c).



Bei der Hydroformylierung handelt es sich um eine dem Fachmann bekannte Reaktion, die bereits 1938 durch von Roelen entdeckt wurde. Dabei werden Alkene mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Aldehyde überführt. Die Reaktion ist auch als Oxo-Synthese bekannt. Da wie oben gesagt, im Rahmen der vorliegenden

Erfindung als Ausgangsstoffe Cyclooctadiene eingesetzt werden, kann die Hydroformylierung partiell oder vollständig durchgeführt werden. Bei der partiellen Hydroformylierung bleibt eine olefinische Doppelbindung erhalten, während nur die andere hydroformyliert wird, bei der vollständigen Hydroformylierung werden zwei CHO Gruppen in das Molekül eingeführt.

Das Geruchsprofil der erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte ist originell und neuartig. In Parfüm-Kompositionen verstärken sie die Harmonie und Ausstrahlung sowie auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Daß die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte interessante parfümistische Noten aufweisen, war nicht vorhersehbar und ist eine Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, daß die olfaktorischen Eigenschaften bekannter zwingenden Rückschluß auf die Eigenschaften Riechstoffe keinen strukturverwandter Verbindungen - im vorliegenden Fall etwa Cyclooctanaldehyd (2a) - oder deren Mischungen untereinander zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluß der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind, somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau oder spezielle Mischungsverhältnisse bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderung positiv oder negativ zu beurteilen ist.

Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte eigenen sich aufgrund ihrer Geruchsprofile insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre außerordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredlung von Kompositionen beiträgt.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrunden und harmonisieren, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

In ganz besonderer Weise eignet sich 4-Cyclooctenaldehyd (2b), der in unverdünnter Form fast unangenehm stark duftet und dessen Geruch an frisch geerntete Kartoffeln erinnert, für die erfindungsgemäße Verwendung als Riechstoff und/oder Duft-Booster. Dementsprechend ist der Einsatz von 4-Cyclooctenaldehyd beispielsweise in Raumbeduftern besonders vorteilhaft. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß 4-Cyclooctenaldehyd mit besonderen Vorteilen in Reinigungsmitteln zur Verstärkung von Zitrusdüften eingesetzt werden kann. Hierzu sei beispielhaft auf die untenstehende Zitronenkomposition verwiesen.

4-Cyclooctenaldehyd (2b), dessen chemische Bezeichnung auch mit 5-Formyl-1-Cycloocten wiedergegeben werden kann, fällt im Zuge seiner Synthese durch Hydroformylierung von 1,5-Cyclooctadien in der Regel in Form eines (E,Z)-Gemisches an, d.h. die C=C-Doppelbindung kann sowohl E- als auch Z-konfiguriert sein, wobei in aller Regel ein Gemisch vorliegen wird, in dem die Z-Konfiguration überwiegt. Es kann jedoch auch gewünscht sein, die E- bzw. Z-konfigurierte Form in Reinsubstanz einzusetzen.

Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte in Riechstoffkompositionen bewegen sich von 0,001 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung. Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte sowie Kompositionen dieser Art können sowohl zur Pafümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Aerosole, Zahnpasten, Mundwässer, Deodorantien als auch in der Extraitparfümerie verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte sowie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler, Textilbehandlungsmittel oder Tabak. Zur Parfümierung dieser verschiedener Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Produkt, zudosiert. Diese Werte sollen jedoch keine Grenzwerte darstellen, da der erfahrene Parfümeur auch mit geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Die vorliegenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung erläutern und sind nicht einschränkend aufzufassen.

Beispiele

1. Herstellung von 4-Cyclooctenaldehyd

2 mol (216,36 g) 1,5-Cyclooctadien (Isomerengemisch; Hersteller: Fa. Acros; gaschromatographisch bestimmte Reinheit: 99 %) wurden mit 1,7 mmol (1,175 g) eines Rhodium-Katalysators der Formel Rh (CO) Cl (PPh₃)₂ und 19 mmol (5 g) Triphenylphosphin zusammen in einem Autoklaven vorgelegt und ohne Lösungsmittel unter starker Durchmischung mit einer 1 : 1 Mischung Wasserstoff/Kohlenmonoxid bei einem Druck von 60 kg/cm² bei 100 °C für 5 Stunden zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktorinhalt filtriert und über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die Fraktionierung in Edukt, Monoaldehyd (4-Cyclooctenaldehyd) und Dialdehyd erfolgte an einer Drehbandkolonne. Es wurden 110 g 4-Cyclooctenaldehyd erhalten (Siedepunkt: 35 °C/006 mbar), daneben 12 g Cyclooctan-1,5-dialdehyd (Siedepunkt: 101 °C/0,06 mbar).

2. Anwendungsbeispiele

2.1. Zitronenkomposition

Position	Gewichtsteile	Einsatzstoff
1	45	Citral AR
2	80	Geranonitril
3	15	Citronellal
4	300	Orangenöl, dest. weiß
5	250	Orangenöl, süß
6	10	Aldehyd C 08
7	10	Aldehyd C 10
8	70	Terpineol
9	30	Phenylethylalkohol
10	10	Geranylacetat
11	2	Dihydroisojasmonat
12	70	Hexylzimtaldehyd, alpha
13	x	Dipropylenglykol (DPG)
14	5	Peranat*
15	8	Aldehyd 11-11*
16	10	Herbavert*
17	50	Melusat*
18	30	Cyclohexylsalicylat*
19	у	4-Cyclooctenaldehyd 1% in DPG
	1000	

Bei den mit * gekennzeichneten Produkten handelt es sich um Handelsprodukte der Firma Henkel KGaA (Düsseldorf).

Es wurden zwei Varianten der Komposition untersucht:

	Gewichtsteile x	Gewichtsteile y
Variante 1	3	5
Variante 2	2	0

Variante 1 zeichnete sich gegenüber Variante 2 dadurch aus, daß das Zitronenaroma natürlicher, abgerundeter, harmonischer, mit höherer Geruchsintensität und sauberer empfunden wurde. Variante 2 dagegen



erschien unsauber, bitter und erinnerte mehr an den Geruch von Zitronenkernen.

2.2. Himbeeraroma-Komposition

Posititon	Gewichtsteile	Einsatzstoff
1	10	Methylnaphthylketon, krist.
2	1	Hexenylacetat
3	1	Allylheptanoat
4	2	Amylbutyrat
5	9	Aldehyd C 16 sog.
6	2	Frambinonmethylether
7	80	Oxyphenylon
8	2	Anisylacetat
9	10	Styrolylacetat
10	10	Citronellol, rein
11	1	DMBCA (Dimethylbenzylcarbinylacetat)
12	0.5	Floraline Jasmin 73
13	30	Benzylacetat
14	10	Dihydroisojasmonat
15	2	Isoraldein 70
16	5	Jonon rein 100
17	30	Vanillin
18	2	Maltol
19	5	Methylcinnamat
20	0.5	Jasmacyclat*
21	1	Herbavert*
22	5	Floramat*
23	30	Cyclohexylsalicylat*
24	x	Dipropylenglykol (DPG)
25	У	4-Cyclooctenaldehyd 1% in DPG
	1000	

Bei den mit * gekennzeichneten Handelsprodukten handelt es sich um Riechstoffe der Firma Henkel.

Es wurden zwei Varianten der Komposition untersucht:

Gewichtsteile x Gewichtsteile y
Variante 3 749 751
Variante 4 2 0

Variante 3 zeigte gegenüber Variante 4 ein natürlicheres, frischeres und fruchtigeres Himbeeraroma. Seine starke und frische Grün-Note war auch noch nach 24 Stunden am Riechstreifen unvermindert stark zu riechen. Außerdem breitete sich der Duft sehr intensiv und schnell im Raum aus. Variante 4 dagegen wirkte untypisch, blaß und flach, zeigte keinen Raumeffekt und war nach 24 Stunden nur noch als Himbeerketon-Vanillin-Note wahrzunehmen.

Patentansprüche

- Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.
- 2. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd als Riechstoff.
- 3. Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, als Duft-Booster.
- 4. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd als Duft-Booster.
- 5. Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.
- 6. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	onal Application No
PCT	99/02018

		PC	99/02018
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MARCHAR C11B9/00		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national class	sification and IPC	
	SEARCHED		······
IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification sys	cation symbols)	
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent the	nat such documents are included	in the fields searched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of dat	a base and, where practical, sear	ch terms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.
Х	US 4 306 085 A (KIM, L. ET AL. 15 December 1981 see column 3, line 18-29; clair VII		1-6
X	US 4 317 936 A (KIM, L. ET AL. 2 March 1982 see column 3, line 31-42	1,3,5	
X	WILLIAMS, D.F. AND SCHMITT, W.I "CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF TI AND TOILETERIES INDUSTRY" 1996, BLACKIE ACADEMIC & PROFI LONDON XP002107027 see page 279, paragraph 8.5.2.	HE COSMETICS ESSIONAL ,	1,3,5
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family mem	bers are listed in annex.
"A" docume consider the consideration that consider the consideration that consideration the consideration that considera	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) enterering to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filling date but han the priority date claimed	or priority date and not cited to understand the invention "X" document of particular n cannot be considered n involve an inventive ste "Y" document of particular n cannot be considered to document is combined ments, such combination in the art. "&" document member of the	d after the international filing date in conflict with the application but principle or theory underlying the elevance; the claimed invention novel or cannot be considered to up when the document is taken alone elevance; the claimed invention o involve an inventive step when the with one or more other such docuon being obvious to a person skilled e same patent family
	24 June 1999	12/07/1999	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Beyss, E	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

	Inte PCT	_	Application No	
nily	'		Publication	

Patent document cited in search repor	1	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4306085	A	15-12-1981	US	4284835 A	18-08-1981
US 4317936		02-03-1982	US	4179402 A	18-12-1979
00 101/300	••	74 20	BR	7902937 A	04-12-1979
			CA	1131608 A	14-09-1982
			CS	225815 B	13-02-1984
			DD	155957 A	21-07-1982
			EP	0005569. A	28-11-1979
			JP	1466873 C	10-11-1988
			ĴΡ	54149392 A	22-11-1979
			JP	63015017 B	02-04-1988
			ÝŪ	112779 A	28-02-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen PCT/P29/02018

			97 02010	-
A. KLASSIF IPK 6	C11B9/00			
Nach der Inte	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	ifikation und der IPK		
	CHIERTE GEBIETE			
Recherchiert	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole))		
IPK 6	C11B			
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	eit diese unter die reche	rchierten Gebiete fallen	
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und	evtl. verwendete Suchbegriffe)	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommen	den Teile Betr. Anspruch Nr.	
Х	US 4 306 085 A (KIM, L. ET AL.) 15. Dezember 1981		1-6	
	siehe Spalte 3, Zeile 18-29; Anspi Tabelle VII	ruch 1;		
X	US 4 317 936 A (KIM, L. ET AL.) 2. März 1982 siehe Spalte 3, Zeile 31-42		1,3,5	
X	WILLIAMS, D.F. AND SCHMITT, W.H.: "CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF THE AND TOILETERIES INDUSTRY" 1996 , BLACKIE ACADEMIC & PROFESS LONDON XP002107027 siehe Seite 279, Absatz 8.5.2.2.		1,3,5	
Wei	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang 8	Patentfamilie	
° Besonder "A" Veröffe aber r	ontlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsc Anmeldung nicht ko Erfindung zugrunde	ung, die nach dem internationalen Anmeldedatu latum veröffentlicht worden ist und mit der Illdiert, sondern nur zum Verständnis des der liegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegend	
Anme "L" Veröffe scheil	intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Becherchenbericht genannten Veröffentlichung befegt werden	kann allein aufgrund erfinderischer Tätigl "Y" Veröffentlichung von	besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfin dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf keit beruhend betrachtet werden besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfin	
soli or ausge "O" Veröffe eine f	der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie efführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	kann nicht als auf ei werden, wenn die V Veröffentlichungen diese Verbindung fü	rlindertscher Tätigkeit beruhend betrachtet eröffentlichung mit einer oder mehreren anderei dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird ur Ir einen Fachmann naheliegend ist Mitglied derselben Patentfamilie ist	n
	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des	internationalen Recherchenberichts	
2	24. Juni 1999	12/07/1	999	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Be	ediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Beyss,	E	

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröttentlichungen die zur selben Patenttamilie gehören

Inte. nates Aktenzeichen
PCT 99/02018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Datum der Mitglied(er) der Veröffentlichung Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 4306085	Α	15-12-1981	US	4284835 A	18-08-1981	
US 4317936	 А	02-03-1982	 US	4179402 A	18-12-1979	
00 (01/000	••		BR	7902937 A	04-12-1979	
			CA	1131608 A	14-09-1982	
			CS	225815 B	13-02-1984	
			DD	155957 A	21-07-1982	
			EP	0005569 A	28-11-1979	
			JP	1466873 C	10-11-1988	
			ĴΡ	54149392 A	22-11-1979	
			ĴΡ	63015017 B	02-04-1988	
			ŸÜ	112779 A	28-02-1983	